

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 155**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 4/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09793928 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2297210**

54 Título: **Formulación envasada que comprende un compuesto con tendencia a descomposición exotérmica**

30 Prioridad:

07.07.2008 EP 08159819

05.08.2008 US 86208 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.01.2014

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)

Velperweg 76

6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

WAANDERS, PETRUS PAULUS y

LOK, JOHANNES HARMANNUS GERARDUS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 437 155 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Formulación envasada que comprende un compuesto con tendencia a descomposición exotérmica

La presente invención se refiere a (i) una formulación envasada que comprende un compuesto con tendencia a descomposición exotérmica, (ii) el almacenamiento y/o transporte de dicha formulación, y (iii) métodos para producir y modificar polímeros utilizando dicha formulación envasada.

Los compuestos con tendencia a descomposición exotérmica, como ser, los peróxidos orgánicos, pueden descomponerse por encima de cierta temperatura crítica para producir gas y calor. El calor producido favorece aun más la descomposición. El almacenamiento y transporte de dichos compuestos resultan particularmente problemáticos puesto que la acumulación de gases de descomposición en el contenedor para transporte o almacenamiento puede provocar explosiones violentas y peligrosas, por lo que el contenedor que contiene el peróxido se rompería. Como respuesta a este problema, existen leyes y normas internacionales que regulan el transporte y almacenamiento de dichos compuestos.

Cuanto mayor es el contenedor, menor es la proporción superficie/volumen, y más difícil resulta la transmisión de calor hacia los alrededores en caso de descomposición térmica. Por consiguiente, el almacenamiento y transporte de peróxidos y otros compuestos con tendencia a descomposición exotérmica se vuelve más peligroso cuando el volumen del contenedor aumenta.

Para mejorar la seguridad en el transporte y el almacenamiento, los peróxidos orgánicos se almacenan y se transportan, por lo general, en contenedores que contienen el peróxido diluido con uno o más líquidos, por ejemplo, en forma de suspensión, emulsión o disolución. Las emulsiones o suspensiones de peróxido acuosas se consideran, por lo general, formulaciones seguras puesto que el peróxido se dispersa en la fase agua, lo cual resulta apropiado para eliminar el calor de las moléculas de peróxido en descomposición, por ejemplo, por convección y/o evaporación. No obstante, las formulaciones de peróxido que contienen diluyentes orgánicos, se consideran mucho más peligrosas.

Los contenedores para el almacenamiento y/o transporte de grandes volúmenes de mezclas de peróxido no acuosas están hechos, generalmente, de acero, que puede soportar las presiones ejercidas cuando ocurre una explosión. Los tanques plásticos convencionales no se han considerado apropiados para dichas mezclas puesto que se rompen fácilmente.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que se pueden utilizar contenedores plásticos de gran volumen para almacenamiento y transporte seguros de mezclas de peróxido no acuosas, siempre y cuando el contenedor tenga un tubo de ventilación para liberar gases y esté hecho de material termoplástico con una temperatura de ablandamiento Vicat B no superior a la temperatura de ebullición del diluyente o, en caso de que no haya diluyente, a la temperatura de desbordamiento del peróxido orgánico.

Se ha descubierto que en dichos contenedores, si la temperatura dentro del contenedor aumenta debido a la descomposición exotérmica, (partes de) las paredes del contenedor pueden ablandarse y su resistencia puede disminuir antes de que la acumulación de gases se vuelva peligrosamente elevada. Este ablandamiento dará como resultado que el contenedor se colapse y/o que una o más paredes del contenedor se quiebren, liberando de este modo gases y/o líquidos de manera suave, sin que se produzca la fragmentación o ruptura explosiva del contenedor.

En consecuencia, la presente invención se refiere a una formulación envasada que comprende un compuesto con tendencia a descomposición exotérmica y opcionalmente uno o más diluyentes orgánicos, estando dicha formulación envasada en un contenedor con un volumen de al menos 250 litros provisto de un tubo de ventilación para liberar gases y hecho de material termoplástico con una temperatura de ablandamiento Vicat B no superior a (a) la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposición exotérmica si la formulación no contiene ningún diluyente, o (b) a la temperatura de ebullición de al menos 50% en peso del peso total de diluyente si la formulación contiene diluyente orgánico.

Así, la presente invención comprende dos realizaciones principales. En la primera realización principal, la formulación contiene al menos un compuesto con tendencia a descomposición exotérmica y no contiene diluyentes. Es decir: no contiene diluyente orgánico pero tampoco diluyente acuoso, en donde "no contiene diluyentes" se define como menos que 1 % en peso, preferiblemente menos que 0,5 % en peso de diluyente. En esta realización, es esencial que la temperatura de ablandamiento Vicat B del material termoplástico no sea superior a la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposición exotérmica. Esta temperatura de desbordamiento se define como Temperatura de Descomposición Autoacelerada (TDAA) más 40°C. La TDAA es la temperatura más baja a la cual la descomposición autoacelerada puede ocurrir con una sustancia envasada y se mide de acuerdo con la prueba H.4 de Naciones Unidas. En la práctica, el desbordamiento no comienza antes de que la temperatura supere los 40°C por encima de la TDAA. Es por ello que en esta especificación la temperatura de desbordamiento se define como TDAA+40°C.

La temperatura de ablandamiento Vicat B del material termoplástico es preferiblemente de al menos 0°C, más preferiblemente de al menos 10°C, incluso más preferiblemente de al menos 20°C, y más preferiblemente de al

menos 30°C por debajo de la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposición exotérmica.

5 En la segunda realización principal, la formulación contiene un diluyente orgánico. En esta realización, la temperatura de ablandamiento Vicat B del material termoplástico no es superior a la temperatura de ebullición de al menos 50 % en peso del peso total de diluyente.

Si se utiliza un diluyente puro, la temperatura de ebullición se define como el punto de ebullición de este diluyente a una presión normal.

10 Si el diluyente consiste en una mezcla de compuestos líquidos que tienen un intervalo de ebullición a presión normal, la temperatura de ebullición se define como el límite más bajo del intervalo de ebullición de dicha mezcla a presión normal.

15 Si el diluyente consiste en una mezcla azeotrópica de compuestos líquidos, la temperatura de ebullición se define como el punto de ebullición del azeótropo a presión normal. Si la mezcla de compuestos líquidos que forman el diluyente tiene puntos de ebullición individuales o intervalos de ebullición a presión normal, esta mezcla tiene más de una temperatura de ebullición. En dicho caso, al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, incluso más preferiblemente al menos 80% en peso, y más preferiblemente al menos 90% en peso del peso total de diluyente presente en la formulación debe tener una temperatura de ebullición al menos igual, pero preferiblemente superior a la temperatura de ablandamiento Vicat B del material termoplástico. La diferencia de temperatura entre la temperatura de ablandamiento del material termoplástico y la temperatura de ebullición del diluyente -en caso de una mezcla de diluyentes con más de una temperatura de ebullición: la temperatura de ebullición más baja por encima de la temperatura de ablandamiento- es al menos 0°C, preferiblemente al menos 5°C, más preferiblemente 10-400% y más preferiblemente entre 50-300%.

La temperatura de ablandamiento Vicat B se mide de acuerdo con ASTM D1525-00.

25 Preferiblemente, las paredes del contenedor tienen un grosor medio comprendido en el intervalo 0,5-5,0 mm, más preferiblemente 0,5-3,5 mm, y más preferiblemente 0,5-2,5 mm. Dichas paredes relativamente delgadas permiten un ablandamiento relativamente rápido de las paredes cuando la temperatura de la formulación se incrementa por encima de la temperatura de ablandamiento.

La presión de rotura del contenedor es preferiblemente entre 0,5 y 4,0 bares, más preferiblemente entre 0,5 y 3,0 bares, y más preferiblemente entre 0,5 y 2,0 bares. Esta presión de rotura se determina llenando el contenedor con agua y elevando la presión de agua hasta que el contenedor se rompe.

30 Los ejemplos de materiales termoplásticos que - dependiendo de la temperatura de ebullición del diluyente y la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposición exotérmica- podrían ser apropiados para constituir el contenedor, son Polietileno de Alta Densidad (PEAD; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 70°C), polipropileno (PP; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 90°C), cloruro de polivinilo (PVC; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 85°C); Polietileno de Baja Densidad (PEBD; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 55°C); Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 75°C), Estireno Acrilonitrilo (SAN; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 100°C); Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 100°C); Polimetilmetacrilato (PMMA; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 100°C); Poliestireno (PS; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 95°C).
 40 Acrilonitrilo Estireno Acrilato (ASA; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 95°C); polímero termoplástico derivado del almidón (TPS; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 85°C); acetato butirato de celulosa (CAB; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 65°C); acetato de celulosa (CA; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 70°C); polibutadieno (PB; temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 85°C). El material termoplástico también puede estar constituido por un co o terpolímero de dos o más de los materiales termoplásticos arriba mencionados.

El material termoplástico preferido es PEAD.

Los ejemplos de diluyentes orgánicos que, dependiendo del material termoplástico, podrían ser apropiados para utilizarse en la formulación son hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos oxigenados, como ser éteres, epóxidos y ésteres.

50 Los ejemplos de diluyentes preferidos son isododecano (intervalo de ebullición: 175-195°C), aceites minerales (generalmente entran en ebullición por encima de 200°C), aceites n-parafínicos (generalmente entran en ebullición por encima de 110°C), alcohol mineral inodoro (generalmente entran en ebullición por encima de 110°C), aceites iso-parafínicos (generalmente entran en ebullición por encima de 110°C), aceites blancos (generalmente entran en ebullición por encima de 200°C), tolueno (generalmente con punto de ebullición: 110°C), etilbenceno (punto de ebullición: 136°C), xileno (intervalo de ebullición: 138-144°C), isopropilbenceno (intervalo de ebullición: 152-154°C)
 55 diisopropilbenceno (intervalo de ebullición: 203-210°C), queroseno (intervalo de ebullición: 175-325°C), combustible diesel, ftalatos (generalmente entran en ebullición por encima de 230°C) y adipatos (generalmente entran en

ebullición por encima de 230°C), éteres con punto de ebullición por encima de 110°C, epóxidos, como ser aceites de soja epoxidado (entra en ebullición por encima de 200°C), alcoholes con punto de ebullición por encima de 110°C, glicoles (generalmente entran en ebullición por encima de 110°C), y cetonas o aldehídos con un punto de ebullición por encima de 110°C. El diluyente también puede ser una mezcla de cualquiera de los dos o más compuestos arriba mencionados.

5

Los diluyentes orgánicos más preferidos son isododecano y aceite mineral.

El diluyente orgánico o bien disuelve el compuesto con tendencia a descomposición exotérmica (en caso de que el compuesto sea sólido) o diluye dicho compuesto para formar un líquido homogéneo (en caso de que el compuesto sea líquido). Como alternativa, el diluyente orgánico y el compuesto líquido con tendencia a descomposición exotérmica forman una emulsión junto con el agua como diluyente adicional.

10

El diluyente también es conocido como agente flegmatizante.

Son combinaciones apropiadas de material termoplástico y diluyente orgánico PEAD e isododecano, y PEAD y aceite mineral.

15

Son ejemplos de compuestos con tendencia a descomposición exotérmica los peróxidos orgánicos y los azo-iniciadores.

Son ejemplos de azo-iniciadores 2,2'-azodi(isobutironitrilo), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo), y 1,1'-azobis(1-ciclohexanonitrilo).

El compuesto con tendencia a descomposición exotérmica es preferiblemente un peróxido orgánico.

20

Cualquier peróxido orgánico puede utilizarse en la segunda Realización Principal -es decir, en formulaciones que contienen diluyente orgánico- incluidos los hidroperóxidos, peróxidos de cetona, peroxiácidos, dialquilperóxidos, trioxepanos, peroxiésteres, peroxicarbonatos, diacilperóxidos, peroxidicarbonatos, peroxicetales, peróxidos de cetona cíclicos, peróxidos mixtos (que contienen dos restos con peroxígeno diferentes en una molécula), y mezclas de dos o más de dichos peróxidos.

25

Si bien el peróxido orgánico puede ser oligomérico o polimérico por naturaleza, se prefiere que comprenda uno, dos o tres enlaces de peroxígeno por molécula. Son ejemplos de peróxidos que pueden estar presentes en la formulación envasada de acuerdo con la segunda Realización Principal:

30

- (di)peroxiésteres como ser 1,1,4,4-tetrametilbutil-1,4-di(peroxi-2-metilpropanoato), terc-butil peroxineodecanoato, terc-amil peroxi-neodecanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxineodecanoato, 1,1-dimetil-3-hidroxibutil-1-peroxineodecanoato, cumil peroxineodecanoato, terc-butilperoxi neoheptanoato, terc-amilperoxi neoheptanoato, 1,1,3,3-tetrametil butil-1-peroxi neoheptanoato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi neoheptanoato, terc-butilperoxi dietilacetato, terc-amilperoxi dietilacetato, 1,1,3,3-tetrametil butil-1-peroxi dietilacetato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi dietilacetato, cumil peroxineoheptanoato, terc-butilperoxi pivalato, terc-amilperoxi pivalato, 1,1,3,3-tetrametil butil-1-peroxi pivalato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi pivalato, terc-butilperoxi 2-etilhexanoato, terc-amil peroxi 2-etilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-1-peroxi 2-etilhexanoato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi 2-etilhexanoato, terc-butilperoxi benzoato, terc-amilperoxi benzoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-1-peroxi benzoato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi benzoato, terc-butilperoxi 3,3,5-trimetilhexanoato, terc-amilperoxi 3,3,5-trimetilhexanoato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-1-peroxi 3,3,5-trimetilhexanoato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi 3,3,5-trimetilhexanoato, terc-butilperoxi acetato, terc-amilperoxi acetato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-1-peroxi acetato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi acetato, terc-butilperoxi isobutirato, terc-amilperoxi isobutirato, 1,1,3,3-tetrametilbutil-1-peroxi isobutirato, 1,1-dimetil-3-hidroxi butil-1-peroxi isobutirato, y 1,4-di-(terc-butilperoxicarbo)ciclohexano,

40

- dialquilperóxidos, como ser di-terc-butil peróxido, di-terc-amil peróxido, terc-butil terc-amil peróxido, di(terc-butilperoxi-isopropil) benceno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, terc-butil cumil hidroperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexina-3, dicumil peróxido, y terc-butil 3-isopropenilcumil peróxido,

45

- diacilperóxidos, como ser diisobutiril peróxido, di(3,5,5-trimetilhexanoil) peróxido, dilauoil peróxido, dioctanoil peróxido, didecanoil peróxido, dibenzoil peróxido, di(4-metilbenzoil) peróxido, y di(2,4-diclorobenzoil) peróxido,

- peroxidicarbonatos, como ser di(3-metoxibutil) peroxidicarbonato, diisopropil peroxidicarbonato, di-sec-butil peroxidicarbonato, di(4-terc-butilciclohexil) peroxidicarbonato, di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, dicetil peroxidicarbonato, y dimiristil peroxidicarbonato,

50

- peroxicarbonatos, como ser terc-butilperoxi isopropilcarbonato, terc-butilperoxi 2-etilhexil carbonato, terc-amilperoxi 2-etilhexil carbonato, y terc-butilperoxi estearil carbonato,

- hidroperóxidos, como ser isopropilcumil hidroperóxido, 1,1,3,3-tetrametilbutil hidroperóxido, cumil hidroperóxido, y terc-amil hidroperóxido,

- peroxicetales, como ser 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)-3,3,5-

trimetilciclohexano, 1,1 -di(terc-amilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 2,2-di(terc-amilperoxi)butano, butil 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato, y 2,2'-bis(4,4-di(terc-butilperoxi-ciclohexil) propano),

- peróxidos cíclicos, como ser 3,6,9,-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano y 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano,

- 5 - peróxidos de cetona, como ser peróxido de metiletilcetona, peróxido de 2,4 pentanodiona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de acetilacetona, y peróxido de di(l-hidroxíciclohexilo).

Los ejemplos de peróxidos que pueden estar presentes en la formulación envasada de acuerdo con la primera Realización Principal, es decir, en formulaciones que no contienen diluyentes, son peróxido de di-terc-amilo, hidroperóxido de terc-butil-cumilo y peróxido de di-terc butilo.

- 10 La formulación envasada de acuerdo con la presente invención preferiblemente contiene el compuesto con tendencia a descomposición exotérmica en una cantidad de 10 a 100% en peso, más preferiblemente 10 a 95 % en peso e incluso más preferiblemente de 20 a 80 % en peso, y más preferiblemente de 30 a 70 % en peso. El diluyente orgánico está preferiblemente presente en una cantidad de 0 a 90 % en n peso, más preferiblemente de 5 a 90 % en peso, incluso más preferiblemente de 20 a 80 % en peso y más preferiblemente de 30 a 70 % en peso.

- 15 Si se desea, la formulación puede además contener otros ingredientes como ser agentes de suspensión o agentes emulsionantes, por ejemplo, alcohol polivinílico. Cabe señalar que la formulación también puede contener agua además de diluyente orgánico y compuesto con tendencia a descomposición exotérmica -formando de este modo una emulsión- pero la formulación es preferiblemente no acuosa.

- 20 El contenedor tiene un volumen de al menos 250 litros, preferiblemente al menos 600 litros, más preferiblemente al menos 800 litros, y más preferiblemente al menos alrededor de 1.000 litros. El volumen del contenedor es preferiblemente no más de 20.000 litros, más preferiblemente no más de 10.000 litros.

- 25 El contenedor debe tener un tubo de ventilación para liberar gases formados en el contenedor. El tamaño requerido de esta abertura (la zona del tubo de ventilación) depende de, por ejemplo, el volumen del contenedor y el tipo y concentración del compuesto con tendencia a descomposición exotérmica que está presente en el contenedor. Este tubo de ventilación puede tener forma de membrana, respirador, válvula de reducción de presión, o cualquier otra forma que permite la liberación de gases del contenedor.

- 30 En una realización preferida, el contenedor se construye como se describe en el documento WO 20 2008/020000; es decir, tiene una abertura con pico, un cuello a lo largo de la periferia de la abertura con pico, y una tapa de ventilación que comprende una placa de cuerpo para cubrir la abertura con pico, teniendo la placa de cuerpo una abertura de ventilación y dispuesta a lo largo de su periferia una aleta con una superficie periférica interior que tiene medios de sujeción para cooperar con los correspondientes medios de sujeción en la cara exterior del cuello, en donde la abertura de ventilación se cubre con un filtro permeable al gas, caracterizado porque el filtro permeable al gas es una lámina que se fija entre los medios de sujeción del cuello y la aleta.

- 35 Esta lámina puede ser, por ejemplo, una hoja delgada de material plástico. El grosor de la lámina puede estar por ejemplo entre 5 micrómetros y 0,5 mm, por ejemplo entre 10 micrómetros y 0,1 mm. Para hacer que la lámina sea permeable al gas, la lámina puede perforarse. El diámetro de poro de las perforaciones puede estar, por ejemplo, entre 10 micrómetros y 2 mm, por ejemplo, entre 0,1 mm y 1,5 mm.

- 40 La tapa de ventilación puede ser, por ejemplo, un tapón de rosca. A tal efecto, los medios de sujeción arriba mencionados pueden formarse mediante una cuerda exterior sobre la cara exterior del cuello de la abertura con pico y una cuerda interior correspondiente en la aleta de tapa de ventilación.

- 45 Opcionalmente, se provee la tapa que puede desprenderse en la abertura de ventilación de la tapa de ventilación. Con este objetivo, la abertura de ventilación puede estar rodeada por un cuello que encaja bien dentro de una aleta periférica de la tapa que puede desprenderse, en la que los lados que se enfrentan entre sí del cuello y la aleta se perfilan para formar una junta a presión que puede desprenderse. Este perfilado puede incluir rebordes y ranuras que cooperan mutuamente tal y como se usa comúnmente en el campo de la tecnología de las juntas a presión. Esto permite dimensionar la junta a presión de tal forma que se desprenderá cuando se ejerza cierta sobre-presión predeterminada, por ejemplo, una presión que oscile entre 0,1 - 0,5 bares o superior, seleccionando un material con flexibilidad apropiada y optimizando las dimensiones de los rebordes y las ranuras. La tapa de ventilación puede, por ejemplo, tener un diámetro de 10-30 cm, por ejemplo, alrededor de 15 cm. La tapa que puede desprenderse puede, por ejemplo, tener un diámetro de alrededor de 5-12 cm, por ejemplo, 7 cm. No obstante, si se desea, también pueden utilizarse otras dimensiones para la tapa de ventilación y/o la tapa que puede desprenderse, si hubiese.

- 55 La invención además se refiere a un método para producir un polímero mediante un proceso de polimerización por radicales utilizando peróxido orgánico como fuente de radicales libres, incluyendo dicho método transportar una formulación de peróxido envasada de acuerdo con la invención a una unidad de polimerización e introducir la formulación de peróxido en el proceso de polimerización. Son ejemplos de dichos procesos de polimerización los procesos para fabricar cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo, (co)polímeros de poli(met)acrilato, etc.

Preferiblemente, el proceso es un proceso de (co)polimerización de suspensión de estireno o un proceso de (co)polimerización de etileno a alta presión. Los comonómeros que pueden utilizarse en el proceso de (co)polimerización de etileno son de tipo convencional e incluyen alquenos, como ser propeno, (ciclo)hexenos y (ciclo)octeno, y acetato de vinilo.

- 5 Los comonómeros que pueden utilizarse en el proceso de (co)polimerización de estireno son de tipo convencional e incluyen benceno de divinilo. La cantidad de peróxido utilizado en estos procesos de (co)polimerización convencionales variarán según la temperatura de polimerización, la capacidad para eliminar el calor de polimerización, la(s) clase(s) de monómero(s) utilizado(s), y la presión aplicada. Por lo general, se utiliza entre 0,001-25% en peso de peróxido, según el peso total de los monómeros. Preferiblemente, se utiliza entre 0,001-15% en peso de peróxido.

La invención también se refiere a un proceso para modificar un (co)polímero - como ser procesos de reticulación, injerto y degradación controlada, por ejemplo, la formación de polipropileno con otro peso molecular y/o distribución de peso molecular - transportando una formulación de peróxido envasada de acuerdo con la invención a una unidad de modificación de polímeros e introduciendo la formulación de peróxido en el proceso.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

Un contenedor para mercancías a granel intermedio (IBC por su sigla en inglés) que tiene un volumen de 1.000 litros, un grosor de pared medio de alrededor de 2 mm, y una presión de rotura de alrededor de 1,3 bares, con una abertura de ventilación de emergencia con un diámetro de 5,3 cm, hecho de PEAD (temperatura de ablandamiento Vicat B: aproximadamente 70°C), y posicionado en un almacén metálico se llenó con 900 litros de peroxipivalato de t-butilo de 40% en peso (TBPP) en isododecano. Para la simulación de la descomposición de auto-aceleración, se aplicó una velocidad de calentamiento baja (es decir, 0,12°C/min). La prueba se llevó a cabo en un tanque de contención total en una atmósfera de nitrógeno. Aproximadamente 4 h 45' después de comenzar, el IBC comenzó a sobresalir en la parte de arriba. Después de que la temperatura alcanzara 55°C, la presión en el IBC se incrementó aun más e hizo que la tapa que cubre el tubo de ventilación se desprendiera lentamente a aproximadamente 0,1 barg. La lámina plástica de doble capa debajo de él se rompió a 0,4 barg. La temperatura dentro del contenedor entonces se elevó rápidamente a alrededor de 180°C; se formó gran cantidad de humo y vapor. El producto deflagró a una velocidad de alrededor de 6,2 mm/min.

Al parecer, debido a la elevada temperatura, las paredes laterales y la parte superior del IBC se ablandaron/derritieron y se desplomaron hacia el fondo; no se observó ninguna rotura. El almacén metálico quedó intacto después de la prueba; apenas sobresalía un poco en la parte superior.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1, excepto porque se llenó el IBC con 900 litros de peróxido de di(3,5,5-trimetil hexanoilo (DTMHP) de 50% en peso en isododecano.

35 La formulación envasada se calentó con una velocidad de 0,14°C/min. Aproximadamente 4h46' después del comienzo, el IBC empezó a sobresalir levemente en la parte superior. Después de que la temperatura interior del contenedor alcanzó los 76°C, la presión en el IBC se incrementó aun más y provocó que la tapa que cubre el tubo de ventilación se desprendiera lentamente a aproximadamente 0,1 barg. La lámina plástica de doble capa debajo de él se rompió a 0,4 barg. La temperatura se elevó rápidamente a aproximadamente 188°C; se formó gran cantidad de humo y vapor. El producto deflagró a una velocidad de alrededor de 41 mm/min.

Al parecer, debido a la elevada temperatura, las paredes laterales y la parte superior del IBC se ablandaron/derritieron y se desplomaron hacia el fondo; no se observó ninguna rotura. El almacén metálico quedó intacto después de la prueba; apenas sobresalía un poco en la parte superior.

Ejemplo 3

45 Se repitió el ejemplo 1, excepto porque la velocidad de calentamiento fue de 0,10°C/min y la formulación de peróxido se hizo circular mediante una bomba centrífuga. Esta prueba sirvió para simular el caso más desfavorable de descomposición homogénea.

Después de comenzar, la temperatura se elevó gradualmente y después de aproximadamente 11 h, el IBC comenzó a sobresalir levemente en la parte superior. Después de que la temperatura de la formulación alcanzó los 70°C, la presión en el IBC se incrementó aun más y provocó que la tapa se desprendiera lentamente a aproximadamente 0,1 barg. La lámina plástica de doble capa se rompió a 0,2 barg. Se observó un fuerte flujo de líquidos y gases de descomposición a través del tubo de ventilación durante un periodo de aproximadamente 1 minuto; la bomba y los calentadores se apagaron. Se observó un incremento adicional de presión y el IBC se partió (en la parte inferior izquierda) a P = 0,93 barg. Un desbordamiento homogéneo resultó en un rápido incremento de temperatura hasta un máximo de 180°C; se formó una gran cantidad de humo y vapor.

Al parecer, debido a las elevadas temperaturas, las paredes laterales y la parte superior del IBC se ablandaron/derritieron y se desplomaron hacia el fondo; no se observó ninguna rotura explosiva. El armazón metálico quedó intacto después de la prueba, a pesar de que sobresalía un poco en la parte superior y en las paredes laterales.

5 Ejemplo 4

El ejemplo 3 se repitió con isododecano de t-butilperoxi-2-etilhexanoato (TBPEH) de 50 % en peso. Se aplicó una velocidad de calentamiento de 0,23°C/min.

10 Durante el experimento, la temperatura se incrementó gradualmente, después de alrededor de 3,5 h la presión se elevó y empezó a formarse un bulto en el IBC. La tapa se desprendió lentamente a aproximadamente 0,1 barg; la bomba se apagó y el intercambiador de calor se enfrió con agua fría.

La lámina plástica de doble capa se rompió a 0,2 barg y se observó un fuerte flujo a través de la abertura de ventilación. La presión se elevó aun más y el IBC se partió en la parte superior a $P = 0,84$ barg. La tapa salió despedida y un desbordamiento homogéneo hizo que la temperatura subiera rápidamente a aproximadamente 120°C.

15 Al parecer, debido a la temperatura elevada, las paredes laterales y la parte superior del IBC se derritió hasta cierto punto; no se observó ninguna rotura explosiva. El armazón metálico quedó intacto después de la prueba, a pesar de que sobresalía un poco en la parte superior y en las paredes laterales.

20 A partir de los experimentos mencionados, se puede concluir que dichas formulaciones envasadas cumplen con los criterios UN. Incluso en las peores condiciones de desbordamiento térmico homogéneo de la formulación más fuerte bajo prueba (TBPP), no ocurrió ninguna rotura explosiva del contenedor interior y/o el armazón metálico.

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n envasada que comprende un compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica y opcionalmente uno o m3s diluyentes org3nicos, estando dicha formulaci3n envasada en un contenedor con un volumen de al menos 250 litros con un tubo de ventilaci3n para liberar gases y hecho de un material termopl3stico con una temperatura de ablandamiento Vicat B medida de acuerdo con ASTM D 1525-00 no superior a (a) la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica definida como TDAA m3s 40°C, midi3ndose la TDAA de acuerdo con la prueba H.4 de Naciones Unidas, si la formulaci3n no contiene ning3n diluyente, o (b) a la temperatura de ebullici3n de al menos 50% en peso del peso total de diluyente si la formulaci3n contiene diluyente org3nico.
5
2. Formulaci3n envasada de acuerdo con la Reivindicaci3n 1 en la que el compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica es un per3xido org3nico.
10
3. Formulaci3n envasada de acuerdo con la Reivindicaci3n 1 o 2 que contiene diluyente org3nico en la que al menos 50% en peso del peso total de diluyente tiene una temperatura de ebullici3n de al menos 5°C por encima de la temperatura de ablandamiento del material termopl3stico.
4. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que contiene diluyente org3nico en la que el diluyente org3nico se selecciona del grupo que consiste en isododecano y aceite mineral.
15
5. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que la formulaci3n es una emulsi3n que comprende el compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica, uno o m3s diluyentes org3nicos, y agua como diluyente adicional.
20
6. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el material termopl3stico es Polietileno de Alta Densidad (PEAD).
7. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que las paredes del contenedor tienen un grosor medio comprendido entre 0.5 y 5 mm.
8. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el contenedor tiene una presi3n de rotura comprendida entre 0,5 y 2,0 bares.
25
9. Formulaci3n envasada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que el contenedor tiene una abertura con pico, un cuello a lo largo de la periferia de la abertura con pico, y una tapa de ventilaci3n que comprende una placa de cuerpo para cubrir la abertura con pico, teniendo la placa de cuerpo una abertura de ventilaci3n y dispuesta a lo largo de su periferia una aleta con una superficie perif3rica interna con medios de sujeci3n que cooperan con medios de sujeci3n correspondientes en la cara exterior del cuello, en el que la abertura de ventilaci3n se cubre con un filtro permeable al gas, caracterizado porque el filtro permeable al gas es una l3mina fijada entre los medios de sujeci3n del cuello y la aleta.
30
10. M3todo para almacenar y/o transportar una formulaci3n que comprende un compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica y opcionalmente uno o m3s diluyentes, en el que dicha formulaci3n se almacena y/o transporta en un contenedor con un volumen de al menos 250 litros con un tubo de ventilaci3n para liberar gases y hecho de un material termopl3stico con una temperatura de ablandamiento Vicat B medida de acuerdo con ASTM DIS 25-00 no superior a (a) la temperatura de desbordamiento del compuesto con tendencia a descomposici3n exot3rmica, definida como TDAA m3s 40°C, midi3ndose la TDAA de acuerdo con la prueba H.4 de Naciones Unidas, si la composici3n no contiene ning3n diluyente, o (b) a la temperatura de ebullici3n de al menos 50% en peso del peso total de diluyente si la composici3n contiene diluyente org3nico.
35
40
11. M3todo para producir un pol3mero mediante un proceso de polimerizaci3n por radicales utilizando per3xido org3nico como fuente de radicales libres; dicho m3todo comprende transportar la formulaci3n envasada de acuerdo con la Reivindicaci3n 2 a una unidad de polimerizaci3n e introducir la formulaci3n dentro del proceso de polimerizaci3n.
45
12. M3todo para modificar un (co)pol3mero transportando la formulaci3n envasada de acuerdo con la Reivindicaci3n 2 a una unidad de modificaci3n de pol3mero e introducir la formulaci3n en el proceso.